

Statistische Physik I (SS 2020): Tutorium 4

10. Phasenraum

Betrachten Sie die eindimensionale Bewegung eines Teilchens im Schwerfeld, welches für $z > 0$ durch die Hamiltonfunktion

$$H(z, p) = \frac{p^2}{2m} + mgz \quad (1)$$

beschrieben wird und bei $z = 0$ durch den Boden elastisch reflektiert wird. Die Bewegung in der x, y Ebene braucht nicht berücksichtigt werden.

- (a) Lösen Sie die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen und skizzieren Sie die Bewegung des Teilchens im Phasenraum für die Anfangsbedingungen $z_0 > 0$ und $p_0 > 0$. Skizzieren Sie die mikrokanonische Phasenraumdichte $\rho_{\text{MK}}(z, p)$ für ein Teilchen mit einer Energie im Intervall $[E - \Delta, E]$, wobei $\Delta \ll E$.

Die Bewegungsgleichungen lauten

$$\dot{z} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p(t)}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial z} = -mg, \quad (2)$$

woraus folgt

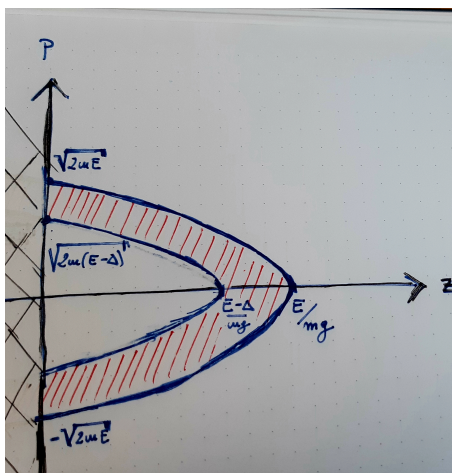
$$p(t) = p_0 - mgt, \quad z(t) = z_0 + \frac{p_0}{m}t - \frac{gt^2}{2}. \quad (3)$$

Die Bedingung konstanter Energie

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz, \quad \Rightarrow \quad p = \pm \sqrt{2mE - 2m^2gz}, \quad (4)$$

definiert eine Parabel im Phasenraum.

Die gesuchte Phasenraumdichte ist ein gleichmäßig gefülltes Band zwischen Parabeln $|p| = \sqrt{2mE - 2m^2gz}$ und $|p| = \sqrt{2m(E - \Delta) - 2m^2gz}$.



- (b) Berechnen Sie für dieses System die Zustandssumme $\Omega(E, \Delta)$ und die mikrokanonische Entropie $S(E, \Delta)$.

Das Phasenraumvolumen zur Energie E ist

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \frac{1}{h} \int_0^{E/mg} dz \int_{-\sqrt{2mE-2m^2gz}}^{\sqrt{2mE-2m^2gz}} dp = \frac{2}{h} \int_0^{E/mg} dz \sqrt{2mE-2m^2gz} \\ &= \frac{2}{h} \sqrt{2mE} \int_0^{E/mg} dz \sqrt{1 - \frac{mgz}{E}} = \frac{2}{h} \sqrt{2mE} \frac{E}{mg} \underbrace{\int_0^1 du \sqrt{1-u}}_{=2/3} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2E^3}{mg^2h^2}}\end{aligned}\quad (5)$$

Die Zustandssumme kann dann durch

$$\Omega(E, \Delta) \simeq \frac{\partial \Phi}{\partial E} \Delta = 2 \sqrt{\frac{2E}{mg^2h^2}} \Delta. \quad (6)$$

abgeschätzt werden. Die Entropie ist $S(E) = k_B \log \Omega(E, \Delta)$.

11. Einstein-Modell für Phononen: mikrokanonisches Ensemble

Phononen im Festkörper werden im Einstein-Modell durch $3N$ unabhängige harmonische Oszillatoren mit Masse m und gleicher Frequenz ω approximiert. Die klassische Hamiltonfunktion lautet in diesem Fall

$$H(\underline{q}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2, \quad (7)$$

wobei $\vec{p}_i = (p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})$ den Impuls des i -ten Gitteratoms und $\vec{q}_i = (q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z})$ seine Auslenkung um die Gleichgewichtsposition beschreibt. Im Folgenden sei die Gesamtenergie des Systems im Intervall $[E - \Delta, E]$ vorgegeben.

- (a) Wie lautet die mikrokanonische Phasenraumdicke $\rho_{\text{MK}}(\underline{q}, \underline{p})$ und der allgemeine Ausdruck für die Zustandssumme $\Omega(E, N)$ für dieses System?

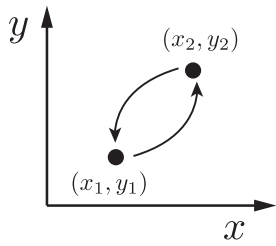
Die mikrokanonische Phasenraumdicke für dieses System lautet $\rho_{\text{MK}}(\underline{q}, \underline{p}) = 1/\Omega(E, N)$ wenn $E - \Delta < H(\underline{q}, \underline{p}) < E$ und $\rho_{\text{MK}}(\underline{q}, \underline{p}) = 0$ sonst.

Der allgemeinen Ausdruck der Zustandssumme ist:

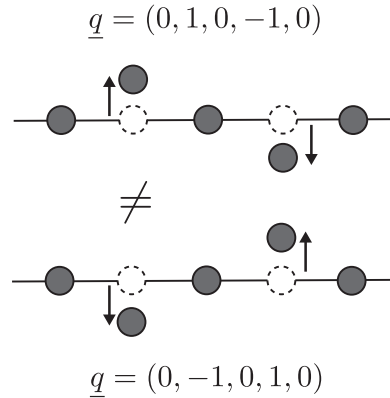
$$\Omega(E, N) = \int_{E-\Delta < H(\underline{q}, \underline{p}) < E} \frac{d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p}}{h^{3N}},$$

wobei $d^{3N} \underline{q} = \sum_{i=1}^N d\vec{q}_i$ and $d^{3N} \underline{p} = \sum_{i=1}^N d\vec{p}_i$.

Achtung: Da es sich um hier um unterscheidbare Freiheitsgrade handelt, erhält man beim Vertauschen von 2 Koordinaten nicht die selbe Konfiguration. Das bedeutet, dass der Faktor $1/N!$ in der Zustandssumme, der ja gerade wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen eingeführt wurde, weggelassen werden muss. Dieser Unterschied zwischen dem Vertauschen der Koordinaten identer Teilchen und dem Vertauschen der *Auslenkung* einzelner Gitteratome ist in der folgenden Grafik nochmals illustriert.



Das Vertauschen der Koordinaten ununterscheidbarer Teilchen führt zu einer identen Konfiguration.



Berechnen Sie $\Omega(E, N)$ für $N \gg 1$.

Für $N \gg 1$, $\Omega(E, N) \simeq \Phi(E, N) = \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} \frac{d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p}}{h^{3N}}$ (s. VO).

Die Bedingung $H(\underline{q}, \underline{p}) < E$ definiert das Volumen einer Ellipse im Phasenraum die man durch Reskalierung auf eine Einheitskugel abbilden kann. Dazu definieren wir $r_i = \sqrt{m\omega^2/(2E)} q_i$ und $r_{i+3N} = p_i/\sqrt{2mE}$ für all Orts- und Impulskoordinaten, $i = 1 \dots 3N$. Damit reduziert sich die Bedingung $H(\underline{q}, \underline{p}) < E$ zu $\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1$.

Eine explizite Rechnung ergibt dann:

$$\Omega(E, N) = \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} \frac{d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p}}{h^{3N}}, \quad (8)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} (\sqrt{2mE})^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{2E}{m\omega^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int_{\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1} dr^{6N} \quad (9)$$

$$= \left(\frac{2E}{h\omega} \right)^{3N} \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} = \frac{1}{(3N)!} \left(\frac{E}{h\omega} \right)^{3N}, \quad (10)$$

wobei wir hier das Volumen der Kugel $V_d(R) = \pi^{\frac{d}{2}} R^d / \Gamma(\frac{d}{2} + 1)$ (mit $d = 6N$ und $R = 1$) aus der Vorlesung verwendet haben und $\hbar = h/(2\pi)$.

Achtung: Im Gegensatz zu Teilchen im Gas handelt es sich bei \vec{q}_i um unterscheidbare Freiheitsgrade, die einem bestimmten Gitterplatz zugeordnet werden können. Was ändert sich dadurch im Ausdruck der Zustandssumme?

- (b) Berechnen Sie die mikrokanonische Entropie $S(E, N)$ des Systems und leiten Sie daraus die Temperatur T und die kalorische Zustandsgleichung $E(T, N)$ ab.

Der explizite Ausdruck lautet:

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) = k_B \ln \left[\frac{1}{(3N)!} \left(\frac{E}{h\omega} \right)^{3N} \right] \simeq 3N k_B \ln \left(e \frac{E}{h\omega} \right),$$

wobei im letzten Schritt die Stirling Formel verwendet wurde. Daher wird die Temperatur als

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{(V, N)} = k_B \left. \frac{\partial [3N \ln(E)]}{\partial E} \right|_{(V, N)} = \frac{3N k_B}{E}$$

definiert, und die entsprechende kalorische Zustandsgleichung lautet

$$E = 3Nk_B T.$$

- (c) Berechnen Sie die Wärmekapazität des Systems und vergleichen Sie das Ergebnis mit C_V für ein ideales Gas mit $H(\underline{q}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$. Erklären sie das Resultat.

Man findet $C_V(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{(N,V)} = 3Nk_B$, d.h. 2 Mal den Wert von C_V eines idealen Gases ($\frac{3}{2}Nk_B$). Grund für diese ‘‘Verdopplung’’ sind die 3 zusätzlichen Freiheitsgraden (pro Atom), d.h. die quadratischen Beiträgen \vec{q}_i^2 im H , die die potentielle Energie des Systems beschreiben.

- (d) Berechnen Sie die mikrokanonischen Erwartungswerte der kinetischen ($\bar{E}_{\text{kin}} = \langle \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / (2m) \rangle_{\text{MK}}$) und der potentiellen ($\bar{E}_{\text{pot}} = \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 \rangle_{\text{MK}}$) Energie des Systems als Funktion der Temperatur und vergleichen Sie die entsprechenden Ergebnisse.

Für die Berechnung der Mittelwerte verwenden wir wieder, dass für große N das Integral über die Phaserraumschale durch ein Integral über das gesamte Volumen genähert werden kann. Dann erhalten wir für die mittlere kinetische Energie

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{\Omega(E, N)} \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} \frac{d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p}}{h^{3N}} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m},$$

oder nach der Transformation zu dimensionlosen Koordinaten wie oben,

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{E}{\Omega(E, N)} \left(\frac{2E}{\hbar\omega} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1} d^{6N} r \sum_{i=3N+1}^{6N} r_i^2 \quad (11)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{E}{\Omega(E, N)} \left(\frac{2E}{\hbar\omega} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1} d^{6N} r \sum_{i=1}^{6N} r_i^2 \right]. \quad (12)$$

Damit findet man auch schon an dieser Stelle, dass $\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \bar{E}_{\text{tot}}$. Explizit, unter der Verwendung der Kugeloberfläche $C_d = 2\pi^{d/2} / \Gamma(d/2)$ findet man

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{E}{2} \left[\frac{1}{\Omega(E, N)} \left(\frac{2E}{\hbar\omega} \right)^{3N} \frac{2\pi^{3N}}{\Gamma(3N)} \int_0^1 dR R^{6N+1} \right] \quad (13)$$

$$= \frac{E}{2} \left[\frac{1}{\Omega(E, N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^{3N} \frac{2}{\Gamma(3N)} \frac{1}{6N+2} \right] \quad (14)$$

$$= \frac{E}{2} \left[\frac{(3N)!}{(3N+1)\Gamma(3N)} \right] = \frac{E}{2} \left[\frac{3N}{3N+1} \right] \simeq \frac{E}{2} \quad (\text{für } N \rightarrow \infty) \quad (15)$$

Genau dasselbe Resultat bekommt man für \bar{E}_{pot} , da:

$$\bar{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{\Omega(E, N)} \int_{H(\underline{q}, \underline{p}) < E} \frac{d^{3N} \underline{q} d^{3N} \underline{p}}{h^{3N}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \bar{q}_i^2 \quad (16)$$

$$= \frac{E}{\Omega(E, N)} \left(\frac{2E}{h\omega} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1} d^{6N} r \sum_{i=1}^{3N} r_i^2 \quad (17)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{E}{\Omega(E, N)} \left(\frac{2E}{h\omega} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{6N} r_i^2 < 1} d^{6N} r \sum_{i=1}^{6N} r_i^2 \right], \quad (18)$$

12. Mischentropie

Betrachten Sie einen isolierten Behälter mit Gesamtvolumen $V = V_A + V_B$, der durch eine Wand in zwei Kammern mit Volumen V_A und V_B geteilt ist. In der ersten Kammer befindet sich ein (ideales) Gas mit N_A Teilchen der Sorte A, in der zweiten Kammer ein (ideales) Gas mit N_B Teilchen der Sorte B. Für jede Kammer sei eine fixe Energie (E_A und E_B) vorgegeben.

- (a) Zeigen Sie, dass ausgehend von der mikrokanonischen Zustandssumme, die Gesamtentropie des System geschrieben werden kann als

$$S = k_B \left[N_A \ln \left(\frac{V_A}{N_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{V_B}{N_B} \right) \right] + \bar{S}, \quad (19)$$

wobei \bar{S} ein Beitrag zur Entropie ist, der nicht vom Volumen abhängt.

Wie in der Vorlesung gezeigt, ergibt sich für die Zustandssumme von zwei unabhängigen Systemen $\Omega = \Omega_A \Omega_B$ und daher $S = S_A + S_B$. Mit Hilfe der Sackur-Tetrode Formel folgt Resultat.

- (b) Es wird nun die Trennwand entfernt und die Gase durchmischen sich im Gesamtvolumen V . Berechnen Sie die Änderung der Entropie ΔS die sich durch diese Durchmischung ergibt. Zeigen Sie weiteres, dass für zwei idente Gase mit $N_A/V_A = N_B/V_B = N/V$ diese Mischentropie verschwindet.

Für verschiedene Gase gilt:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \left[N_A \ln \left(\frac{V}{N_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{V}{N_B} \right) - N_A \ln \left(\frac{V_A}{N_A} \right) - N_B \ln \left(\frac{V_B}{N_B} \right) \right] \\ &= k_B \left[N_A \ln \left(\frac{V}{V_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{V}{V_B} \right) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Für idente Teilchen gilt nach der Durchmischung $S = S(V, N = N_A + N_B)$ und daher

$$\Delta S = k_B \left[(N_A + N_B) \ln \left(\frac{(V_A + V_B)}{(N_A + N_B)} \right) - N_A \ln \left(\frac{V_A}{N_A} \right) - N_B \ln \left(\frac{V_B}{N_B} \right) \right] = 0 \quad (21)$$

- (c) Berechnen Sie nun nochmals die Mischentropie ΔS , diesmal aber ohne den Boltzmannfaktor $N!$ in der Zustandssumme einzuführen. Zeigen Sie, dass diese Rechnung für verschieden Gase zum gleichen Ergebnis führt, aber für die Durchmischung von identen Gas das Ergebnis $\Delta S > 0$ führt (Gibb'sches Paradoxon).

Aus der Herleitung der Sackur-Tetrode Gleichung sieht man, dass ohne den Boltzmann Faktor man in der Entropie $N \ln(V/N)$ durch $N \ln V$ ersetzen muss. Das gibt für verschiedene Gase

$$\begin{aligned}\Delta S &= k_B [N_A \ln V + N_B \ln V - N_A \ln V_A - N_B \ln V_B] = \\ &= k_B \left[N_A \ln \left(\frac{V}{V_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{V}{V_B} \right) \right]\end{aligned}\tag{22}$$

das gleiche Resultat wie oben, aber auch für idente Teilchen,

$$\Delta S = k_B [(N_A + N_B) \ln(V_A + V_B) - N_A \ln V_A - N_B \ln V_B] = k_B \left[N_A \ln \left(\frac{V}{V_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{V}{V_B} \right) \right] \neq 0.\tag{23}$$

Hinweis: Benutzen Sie für diese Aufgabe die Resultate zur Herleitung der Sackur-Tetrode Formel aus der Vorlesung.

Kreuze für: 10(a); 10(b); 11(a-b); 11(c-d); 12(a-b); 12(c)